



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월16일
 (11) 등록번호 10-1716468
 (24) 등록일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B41F 16/00* (2015.01)
B41M 5/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0003571
 (22) 출원일자 2013년01월11일
 심사청구일자 2013년05월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0091374
 (43) 공개일자 2014년07월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110122524 A*
 KR100890008 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 서울대학교산학협력단
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
그래핀스퀘어 주식회사
 서울특별시 금천구 벚꽃로 298, 제3층 제313호(가산동, 대륭포스트타워6차)
 (72) 발명자
홍병희
 경기 수원시 장안구 화산로 85, 120동 1503호 (천천동, 천천푸르지오아파트)
김상진
 서울 관악구 관악로 1, 503동 201호 (신림동, 서울대학교)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

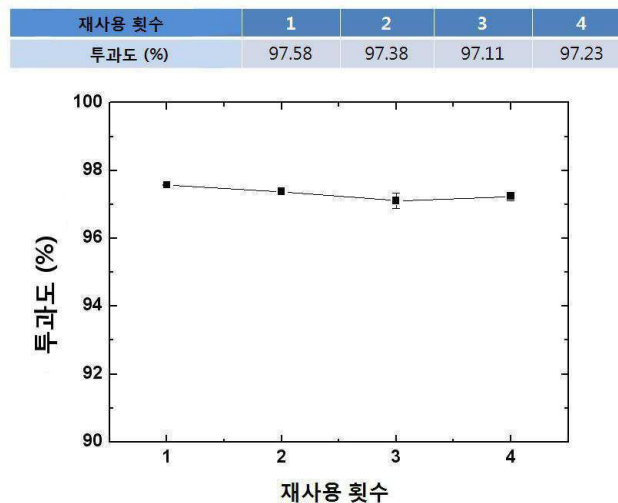
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **자가점착 필름을 이용한 그래핀의 전사 방법**

(57) 요약

자가점착 필름을 이용한 그래핀의 전사 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도8



(72) 발명자
박명진
 서울 관악구 관악로 1, 503동 201호 (신림동, 서울
 대학교)

조인수
 서울 관악구 관악로 1, 503동 201호 (신림동, 서울
 대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2011-0021972
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 (재)한국연구재단
 연구사업명 국제공동연구사업
 연구과제명 초기능성 2차원 나노소재의 합성 및 응용 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 서울대학교 산학협력단
 연구기간 2012.08.01 ~ 2013.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2011-0031629
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업-나노기반소프트일렉트로닉스 연구
 연구과제명 이차원 소프트 나노소재
 기 여 율 1/2
 주관기관 서울대학교 산학협력단
 연구기간 2011.09.29 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 기재 상의 그래핀의 일 면에 자가점착 필름(self-adhesive film)을 부착하고;
상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 제 1 기재로부터 제거하고;
상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상으로 전사하고; 및,
상기 제 2 기재 상에 전사된 상기 그래핀으로부터 상기 자가점착 필름을 가열없이 제거하는 것을 포함하며,
상기 자가점착필름은 제거 후에 상기 그래핀 상에 접착제가 잔류하지 않는 것이며,
상기 그래핀의 전사 시에 발생할 수 있는 상기 그래핀의 열 손상 및 물리적 손상을 방지하거나 감소시키는 것인,
그래핀의 전사 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상으로 전사하는 것은, 건식 공정, 습식 공정, 또는 물 투과 공정에 의하여 수행되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은, 상기 제 1 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은 흑연으로부터 박리되어 형성된 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 기재는 미리 형성된 촉매층을 추가로 포함하는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 제 1 기재로부터 제거한 후에, 상기 그래핀에 잔류하는 촉매를 에칭(etching)하여 제거하는 것을 추가로 포함하는, 그래핀의 전사 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 기재 또는 상기 촉매층은 각각 독립적으로 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel), Ge, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은 다른 기재 상에서 형성된 후 상기 제 1 기재 상에 전사된 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀은, 1 층 내지 100 층의 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀이 상기 제 2 기재 상에 미리 전사된 그래핀 상에 전사되는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 2 기재 상에 미리 전사된 그래핀은 1 층 내지 100 층의 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 기재와 상기 제 2 기재 중 어느 하나 또는 둘 다는, 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 적어도 하나의 특성을 가지는 것인, 그래핀의 전사 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 제거된 자가점착 필름을 재사용하는 것을 포함하는, 그래핀의 전사 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 자가점착 필름의 두께는 800 μm 이하인 것인, 그래핀의 전사 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 자가점착 필름을 이용한 그래핀의 전사 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀(graphene)은 탄소가 육각형의 형태로 서로 연결되어 벌집 모양의 2 차원 평면 구조를 이루는 물질로서, 그 두께가 매우 얇고 투명하며 전기 전도성이 매우 큰 특성을 가진다. 그래핀의 이러한 특성을 이용하여 그래핀을 투명 디스플레이 또는 휘어질 수 있는(flexible) 디스플레이에 적용하려는 시도가 많이 이루어지고 있으며, 최근에는 그래핀을 대면적으로 합성하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 그래핀은 흑연을 화학적으로 박리하여 제조하거나, 촉매금속을 이용한 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 합성될 수 있다. 또한, 그래핀은 원하는 기재 상에서 형성되거나 전사되어 여러가지 용도로 이용될 수 있다. 예를 들어, 화학기상증착법에 의하여 촉매금속의 표면에 합성된 그래핀을 기재 상에 전사하기 위한 방법으로는, 주로 열박리 테이프를 그래핀에 부착하고, 에칭(etching)하여 촉매금속을 제거한 다음, 상기 열박리 테이프에 열을 가함으로써 그래핀을 기재 필름으로 전사하는 방법이 사용된다.

[0004] 그러나, 이러한 그래핀 전사방법은 가열하여 열박리 테이프를 분리하는 과정에서 그래핀이 열에 의한 손상을 입을 수 있다. 아울러, 그래핀을 열박리 테이프에 접촉시키고 분리하는 과정에서 그래핀이 구겨지거나 파손되는 등의 기계적인 손상이 발생할 수 있는 문제도 있다.

[0005] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위한 그래핀의 전사방법이 다양하게 연구되고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제2011-0137564호는 친수성 산화층 및 수증기를 이용한 그래핀의 전사 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 여전히 저렴한 비용으로 그래핀 또는 고품질의 대면적 그래핀을 용이하게 전사할 수 있는 방법은 아직 개발되지 않은 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 자가점착 필름을 이용하여 그래핀을 전사하는 것을 포함하는, 그래핀의 전사 방법을 제공하며, 이러한 본원의 전사 방법에 의하여 열박리 테이프 등에 의한 그래핀의 전사 시 발생할 수 있는 그래핀의 열손상 및 물리적 손상 등을 방지하거나 감소시킬 수 있다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀의 전사 방법은, 제 1 기재 상의 그래핀의 일 면에 자가점착 필름(self-adhesive film)을 부착하고; 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 제 1 기재로부터 제거하고; 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상으로 전사하고; 및, 상기 제 2 기재 상에 전사된 상기 그래핀으로부터 상기 자가점착 필름을 제거하는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본원의 그래핀의 전사 방법에 의하면, 그래핀의 전사 시 열을 가할 필요가 없어 그래핀의 품질을 유지할 수 있으며, 열박리 테이프를 이용하는 경우보다 경제적으로 용이하게 그래핀을 전사할 수 있다. 또한, 자가접착 필름을 사용할 경우 접착제가 그래핀 표면에 전이되는 현상을 방지할 수 있고, 일회용인 열박리 테이프와 달리 자가접착 필름은 그래핀의 전사를 수행한 후에도 재사용이 가능하므로 더욱 경제적이다. 아울러, 본원의 그래핀의 전사 방법에 의하여 전사된 그래핀은 표면 특성 및 전기적 특성이 우수하므로, 이를 이용하여 다양한 고품질의 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 전사 방법을 나타낸 개략도이다.
- 도 2a 내지 도 2c는 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 그래핀의 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 것이다.
- 도 3a 내지 도 3c는 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 그래핀의 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 것이다.
- 도 4a 내지 도 4c는 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 그래핀의 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 것이다.
- 도 5a 내지 도 5c는 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 그래핀의 표면을 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 것이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 다층 그래핀의 투과도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 의하여 전사된 다층 그래핀의 면저항을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본원의 일 실시예에서 재사용 자가접착 필름에 의하여 전사된 그래핀의 특성을 나타낸 결과이다.
- 도 9는 본원의 일 실시예에서 재사용 자가접착 필름에 의하여 전사된 그래핀의 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본원의 일 실시예에 의하여 제조된 그래핀 소자의 특성을 나타낸 결과이다.
- 도 11은 본원의 일 실시예에 의하여 제조된 그래핀 소자의 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0016] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, "자가점착 필름"이란 기재에 필름을 점착시킨 후 분리할 때에 점착제가 상기 필름으로부터 실질적으로 분리되지 않고, 상기 점착된 필름이 상기 기재로부터 분리되기 위하여 가열 또는 UV 조사 등의 공정을 필요로 하지 않으며, 점착 및 분리 후에도 상기 필름의 점착성이 유지되는 점착성 필름을 의미한다.
- [0018] 이하, 본원에 대하여 도면을 참조하여 구현예와 실시예를 이용하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예와 실시예에 제한되지 않을 수 있다.
- [0019] 본원의 제 1 측면은, 제 1 기재 상의 그래핀의 일 면에 자가점착 필름(self-adhesive film)을 부착하고; 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 제 1 기재로부터 제거하고; 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상으로 전사하고; 및, 상기 제 2 기재 상에 전사된 상기 그래핀으로부터 상기 자가점착 필름을 제거하는 것을 포함하는 그래핀의 전사 방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 상기 자가점착 필름은 피접착면에 점착됨으로써 상기 피접착면을 보호할 수 있고, 동시에 상기 피접착면에 잔류 점착제를 남기지 않고 손쉽게 상기 피접착면으로부터 분리될 수 있으며, 1 회 이상 점착 및 분리를 행한 후에도 점착력이 유지되는 특성을 가지기 때문에, 기존에 휴대폰 또는 스마트폰의 액정 보호용 필름 또는 유리 보호 필름 (예를 들어, 윈도우 필름)의 소재로서 주로 사용되어 온 바 있다. 그러나, 그래핀과 같은 특정 물질의 전사 등에는 이용된 바 없다.
- [0021] 상기 자가점착 필름은 제거 시에 열을 가할 필요가 없으며, 제거 후에 상기 그래핀 상에 점착제가 실질적으로 잔류하지 않을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 전사 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0023] 도 1에 나타난 바에 따르면, 금속 촉매(300) 상에 형성된 그래핀(200)의 일 면에 자가점착 필름(100)을 몰투몰 방법에 의하여 부착시킨 후, 상기 금속 촉매를 에칭(etching)하여 제거하고, 이후 상기 자가점착 필름(100)에 부착된 상기 그래핀(200)을 제 2 기재(400) 상에 전사할 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 촉매를 에칭하여 제거하는 대신, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 금속 촉매로부터 제거하는 것을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 공지된 것들로부터 당업자가 적절히 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 약 60℃의 온도 및 약 10^{-2} Hz의 주파수에서 측정된 손실각 $\tan \delta$ 가 약 0.6 내지 약 1.0이고, 약 60℃의 온도 및 약 10 Hz의 주파수에서 측정된 손실각 $\tan \delta$ 가 약 0.4 내지 약 0.7인 폴리에틸렌 비닐 아세테이트계 점착성(self-adhesive) 조성물이 필름의 일 면에 도포되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 고유 점도가 약 0.3 dl/g 이상의 범위인 아크릴계 감압성 점착제; 가교제; 및 상기 아크릴계 감압성 점착제와 상용성인 가소제를 포함하는 점착제 조성물로서, 상기 점착제 조성물은 유리 전이 온도가 약 -10℃ 이하이고, 상기 점착제 조성물은 초기 약 180° 박리 점착력 테스트 값이 약 5 oz/in 이상이고, 최종 약 180° 박리 점착력 테스트 값이 약 40 oz/in 이하로 증가되며, 흐림도 테스트 값이 약 10% 이하인 점착제 조성물이 필름의 일 면에 도포되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 제 1 중합체 필름을 포함하는 최외각 층; 및 약 70℃에서의 저장 탄성률(storage elastic modulus)이 약 5.0×10^6 Pa 이상인 제 2 중합체 필름을 포함하는 제 2 층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 상기 최외각 층은 제 1 중합체 필름만을 포함하거나, 또는 제 1 중합체 필름을 포함하는 복수의 층을 포함할 수 있다. 상기 최외각 층의 제 1 중합체 필름은 휴대폰 등의 액정 보호 필름으로서 통상적으로 사용되어 왔던 필름, 예를 들어, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함하는 아크릴 수지 필름 또는 폴리카보네이트 수지 필름을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0029] 예를 들어, 상기 제 2 중합체 필름은 경화 수지 조성물 또는 상기 경화 수지 조성물의 경화된 재료를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 경화 수지 조성물은 경화 수지 성분 및 선택적으로 용매와 같은 다른 성분들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 경화 수지 조성물은 다작용성 아크릴 단량체, 다작용성 아크릴 올리고머, 및 다작용성 아크릴 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 다작용성 반응성 아크릴 화합물, 및/또는 이들의 반응 생성물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 표면으로부터 제 1 깊이만큼 점착제가 분포된 점착 표층과, 상기 점착 표층의 반대면에 표면으로부터 제 2 깊이만큼 이형제가 분포되는 이형 표층을 가지는 것을 특징으로 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 점착 표층의 점착 강도는 약 5 g/inch 내지 약 800 g/inch인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 점착 코팅 필름, 또는 자기점착 공압출 필름을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 무연신 폴리프로필렌(cast polypropylene, CPP), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE), 에틸렌 비닐락테이트(ethylene vinylactate), MOPP(monoaxial oriented polypropylene), 폴리염화비닐(PVC), 폴리우레탄, 아크릴 수지, 천연 고무, 합성 고무, 유리섬유 보강재, 종이, 금속박 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 예를 들어, 상기 합성고무는 SIS(styrene-isoprene-styrene), SEBS(styrene-ethylene-butadiene-styrene), 또는 SBS(styrene-butadiene-styrene)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 상기 자가점착 필름은 로진(rosin), 로진 유도체, 터펜(teprene) 수지, 또는 석유계 수지를 점착부여수지로서 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름은 점착제를 포함하며, 상기 점착제는 당업계에 공지된 것로부터 적절하게 선택될 수 있고, 예를 들어, 아크릴계 점착제 또는 고무계 점착제를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 자가점착 필름이 자기점착 공압출 필름인 경우, 1 층 또는 2 층 이상의 수지 층을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 3 층 이상의 수지 층을 포함한 경우, 상기 자가점착 필름은 표면 층, 지지 층, 및 점착 층을 순서대로 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 표면 층과 상기 지지 층은 무연신 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, MOPP(monoaxial oriented polypropylene), 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 유리섬유 보강재, 종이, 또는 금속박을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 자가점착 필름이 자기점착 공압출 필름인 경우, 상기 점착 층은 아크릴계 점착제, 에틸렌 비닐락테이트, 합성 고무, 또는 천연 고무를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 층, 상기 지지 층, 및 상기 점착 층은 비연속적 또는 연속적으로 배열되어 있을 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 제 1 기재 상의 그래핀과 상기 제 1 기재 간의 인력이 상기 자가점착 필름의 상기 그래핀에 대한 점착력에 비하여 약하기 때문에 상기 그래핀이 상기 자가점착 필름과 함께 상기 제 1 기재로부터 제거되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 자가점착 필름의 상기 그래핀에 대한 점착력이 상기 그래핀과 상기 제 2 기재 사이에 작용하는 인력에 비하여 약하기 때문에 상기 그래핀이 상기 자가점착 필름으로부터 상기 제 2 기재 상에 전사되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 인력은 반 데르 발스 힘을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상에 전사하는 것은, 건식 공정, 습식 공정, 또는 롤투롤 공정에 의하여 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은 특별히 제한 되지 않으며, 흑연으로부터 박리되어 형성된 것, 또는 금속 촉매 상에 화학기상증착법에 의하여 형성된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 화학기상증착법은 당업계에서 그래핀 형성을 위해 통상적으로 사용하는 화학기상증착법이라면 제한없이 사

용 가능하며, 예를 들어, 고온 화학기상증착(Thermal Chemical Vapour Deposition), 급속 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 화학기상증착(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD), 저압 화학기상증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition; LPCVD), 상압 화학기상증착(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition; APCVD), 급속 유기화학기상증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) 또는 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은, 상기 제 1 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은 흑연으로부터 박리되어 형성된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 그래핀은 공지된 산화그래핀의 형성 방법에 의하여 흑연으로부터 박리되어 형성된 산화그래핀 또는 상기 산화그래핀이 환원되어 형성된 환원산화그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀은 스타우텐마이어(Staudenmaier) 법, 브로디(Brodie) 법, 허머(Hummer) 법, 또는 그 응용법을 포함하는 제조 방법에 의하여 제조된 산화그래핀, 또는 상기 산화그래핀이 환원되어 형성된 환원산화그래핀(reduced graphene oxide, RGO)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 기재는 미리 형성된 촉매층을 추가로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 금속 촉매층을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제 1 기재 또는 상기 촉매층은 각각 독립적으로 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel), Ge, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀은 상기 자가점착 필름에 부착된 면의 반대쪽 면에 상기 촉매층으로부터 유래한 촉매가 포함되어 있을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀과 함께 상기 자가점착 필름을 상기 제 1 기재로부터 제거한 후에, 상기 그래핀에 잔류하는 촉매를 에칭하여 제거하는 것을 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 촉매층 상에 성장된 그래핀을 자가점착 필름을 이용하여 상기 촉매층으로부터 제거하는 과정에서, 상기 자가점착 필름에 부착된 그래핀 면의 반대쪽 면에 상기 촉매가 잔류할 수 있다. 따라서, 상기 촉매를 상기 그래핀으로부터 제거하기 위하여 에칭을 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 기재 상의 상기 그래핀은 다른 기재 상에서 형성된 후 상기 제 1 기재 상에 전사된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀은, 약 1 층 이상의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀은 약 1 층 내지 약 100 층, 약 1 층 내지 약 80 층, 약 1 층 내지 약 60 층, 약 1 층 내지 약 40 층, 약 1 층 내지 약 20 층, 약 1 층 내지 약 10 층, 약 1 층 내지 약 5 층, 약 2 층 내지 약 100 층, 약 5 층 내지 약 100 층, 약 10 층 내지 약 100 층, 약 20 층 내지 약 100 층, 약 50 층 내지 약 100 층, 또는 약 70 층 내지 약 100 층의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상으로 전사하는 것은, 상기 그래핀과 상기 제 2 기재를 서로 접촉시켜 상기 그래핀만을 상기 제 2 기재 상에 전사하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀이 상기 제 2 기재 상에 미리 전사된 그래핀 상에 전사되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 상기 전사는 건식 공정, 습식 공정, 또는 롤투롤 공정에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 상기 제 2 기재 상에 미리 전사된 그래핀 상에 전사하

는 것을 반복함으로써, 2 층 이상의 그래핀을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 2 기재 상에 미리 전사된 그래핀은 약 1 층 이상의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다른 그래핀은 약 1 층 내지 약 100 층, 약 1 층 내지 약 80 층, 약 1 층 내지 약 60 층, 약 1 층 내지 약 40 층, 약 1 층 내지 약 20 층, 약 1 층 내지 약 10 층, 약 1 층 내지 약 5 층, 약 2 층 내지 약 100 층, 약 5 층 내지 약 100 층, 약 10 층 내지 약 100 층, 약 20 층 내지 약 100 층, 약 50 층 내지 약 100 층, 또는 약 70 층 내지 약 100 층의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름에 부착된 상기 그래핀을 제 2 기재 상에 전사하는 것은 롤투롤(roll-to-roll) 방식에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 기재와 상기 제 2 기재 중 어느 하나 또는 둘 다는, 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 적어도 하나의 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제거된 자가점착 필름을 재사용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 자가점착 필름은 그래핀의 전사를 1 회 또는 그 이상 수행하여도 그 접착력을 유지하므로, 상기 제 2 기재 상에 전사된 상기 그래핀으로부터 제거된 자가점착 필름을 이용하여 다른 그래핀의 전사를 1 회 또는 그 이상 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자가점착 필름의 두께는 약 800 μm 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 자가점착 필름의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 800 μm , 약 1 μm 내지 약 800 μm , 약 10 μm 내지 약 800 μm , 약 50 μm 내지 약 800 μm , 약 100 μm 내지 약 800 μm , 약 300 μm 내지 약 800 μm , 약 500 μm 내지 약 800 μm , 약 0.1 μm 내지 약 500 μm , 약 0.1 μm 내지 약 300 μm , 약 0.1 μm 내지 약 100 μm , 약 0.1 μm 내지 약 50 μm , 약 0.1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 0.1 μm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 전사 방법에 의하여 전사된 그래핀은 투명전극 또는 다양한 소자의 제작에 이용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원의 그래핀의 전사 방법에 의하여 전사된 그래핀은, 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 적어도 하나가 요구되는 차세대 전계 효과 트랜지스터 또는 다이오드 등 각종 전자 전기 소자의 전극 제조, 소자 채널의 제조, 또는 태양 전지, 터치 센서 및 관련된 유연성(flexible) 전자 기술 분야에서 광전자기적 응용을 위한 그래핀 투명 전극의 제조에 이용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] [실시예]

[0062] 1. 자가점착 필름을 이용하여 전사된 그래핀의 표면분석

[0063] 본 실시예에서는 자가점착 필름을 이용하여 전사된 그래핀의 표면 특성을 분석하였다. 본 실시예에서는 자가점착 필름으로서 스마트폰 액정 보호용 자가점착필름인 Nanofine pure-oleophobic antifingerprint (SHV-E160S, K, 및 L, GALAXY NOTE LTE 용) 및 MLU eye protection (SHV-E120L 및 E120S, GALAXY S2 HD LTE 용)을 사용하였다. 그래핀의 전사를 위하여, 먼저 화학기상증착법에 의하여 금속 촉매 상에 성장된 그래핀 상에 자가점착 필름을 부착하고, 상기 자가점착 필름을 상기 금속 촉매로부터 제거함으로써 상기 그래핀을 상기 금속 촉매로부터 제거하였다. 이후 상기 그래핀 상에 잔존하는 상기 금속 촉매는 에칭 용액을 사용하여 제거하였다. 이때, 상기 금속 촉매로서 구리 촉매를 사용한 경우에는 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate) 용액을, 니켈 촉매를 사용한 경우에는 FeCl_3 용액을 에칭 용액으로서 사용하였다. 상기 자가점착 필름 상에 부착된 그래핀을 PET 필름 상에 전사하기 위하여 두 개의 롤을 기반으로 이루어진 기계인 라미네이터(LAMIART-320LSI, GMP)를 이용하여 상온에서 상기 자가점착 필름 상에 부착된 그래핀 및 상기 PET 필름을 롤투롤 방법을 이용하여 접착시켰다. 이어서 상기 그래핀으로부터 상기 자가점착 필름을 임의적으로 제거함으로써 상기 그래핀과 상기

PET(polyethylene terephthalate) 필름 사이에 작용하는 반 데르 발스 힘에 의하여 상기 그래핀을 상기 PET 필름 상에 전사하였다.

[0064] 도 2a 내지 도 2c는 PET 기재 상에 전사된 1 μm x 1 μm 면적의 그래핀의 표면을, 도 3a 내지 도 3c는 PET 기재 상에 전사된 500 nm x 500 nm 면적의 그래핀의 표면을, 도 4a 내지 도 4c는 PET 기재 상에 전사된 10 nm x 10 nm 면적의 그래핀의 표면을, 5a 내지 도 5c는 PET 기재 상에 전사된 5 nm x 5 nm 면적의 그래핀의 표면을 각각 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 것이다.

[0065] 일반적으로 열박리 테이프(thermal release tape)를 이용하여 그래핀을 전사하는 경우, 전사 후 그래핀의 표면에 열박리 테이프로부터 기인된 폴리머 물질이 남아 있다. 반면, 본 실시예에 따라 자가점착 필름을 이용하여 전사된 그래핀의 표면을 원자간력 현미경을 이용하여 분석한 결과, 자가점착 필름에서 유래된 폴리머 물질은 상기 전사된 그래핀의 표면에 거의 남아 있지 않은 것을 확인할 수 있었다 (도 2a 내지 5c 참조).

[0066] **2. 다층 전사에 따른 그래핀 특성 분석**

[0067] 본 실시예에서는 자외-가시광선 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer) 및 프로브 스테이션(probe station)을 이용하여 1 층 이상 전사된 그래핀의 투과도 및 면저항을 각각 측정하여 분석하였다.

[0068] 투과도의 측정에 있어서, 비교를 위한 레퍼런스(reference) 기재로서 PET 기재를 사용하였다. 자가점착 필름을 이용하여 그래핀이 전사된 PET 기재에 300 nm 내지 700 nm 파장의 광선을 조사한 후, 흡수되고 나오는 광선을 검출기를 이용하여 검출하였고, 이를 비율로써 계산하여 투과도를 정의하였다. 도 6은 1 층 내지 4 층 전사된 그래핀의 투과도를 측정한 그래프이다. 도 6에 나타난 바에 따르면, 전사된 그래핀의 층 수가 증가할수록 투과도는 감소함을 확인하였다.

[0069] 면저항의 측정을 위하여 사용된 프로브 스테이션은 4 개의 팁(tip)을 포함하는 것을 사용하였다. 자가점착 필름을 이용하여 전사된 그래핀을 1 cm X 1 cm 크기로 만든 후 네 모서리 부분에 금속 팁을 접촉시키고, 두 단자에는 일정한 전류를 가해주고 나머지 두 단자에서 전압을 측정하는 방법 (Van der Pauw method)으로 면저항을 측정하였다. 면저항은 저항 = (전압/전류)의 식에 의해 계산되었다. 도 7은 1 층 내지 4 층 전사된 그래핀의 면저항을 측정한 그래프이다. 도 7에 나타난 바에 따르면, 전사된 그래핀의 층 수가 증가할수록 면저항은 감소함을 확인하였다. 즉, 자가점착 필름을 이용하여 전사된 그래핀은 여러 개의 층을 포함할 수 있으며, 면저항의 수치를 필요에 따라 자유로이 조절할 수 있었다.

[0070] **3. 자가점착 필름의 재사용 횟수에 따른 전사된 그래핀의 특성 분석**

[0071] 본 실시예에서는 하나의 자가점착 필름을 이용하여 1 회 내지 4 회 그래핀 전사를 수행한 경우의 전사된 그래핀의 특성을 분석하였다.

[0072] 도 8은 동일한 자가점착 필름을 이용하여 1 회 내지 4 회 그래핀 전사를 수행한 경우의 그래핀의 투과도를 측정 한 것이다. 이에 따르면, 전사된 그래핀의 투과도가 재사용된 자가점착 필름을 이용하여 전사된 경우에도 거의 변하지 않았다.

[0073] 도 9는 동일한 자가점착 필름을 이용하여 1 회 내지 4 회 그래핀 전사를 수행한 경우의 그래핀의 면저항을 측정 한 것이다. 도 9에 나타난 바에 따르면, 동일한 자가점착 필름을 이용하여 1 회 이상의 그래핀 전사를 수행한 경우에도 전사된 그래핀들의 면저항의 차이가 크지 않았다. 따라서, 동일한 자가점착 필름을 이용하여 그래핀의 전사를 복수 회 수행할 수 있으며, 이 경우에도 전사된 그래핀의 품질이 유지됨을 확인하였다.

[0074] **4. 전사된 그래핀을 이용한 그래핀 소자의 특성 분석**

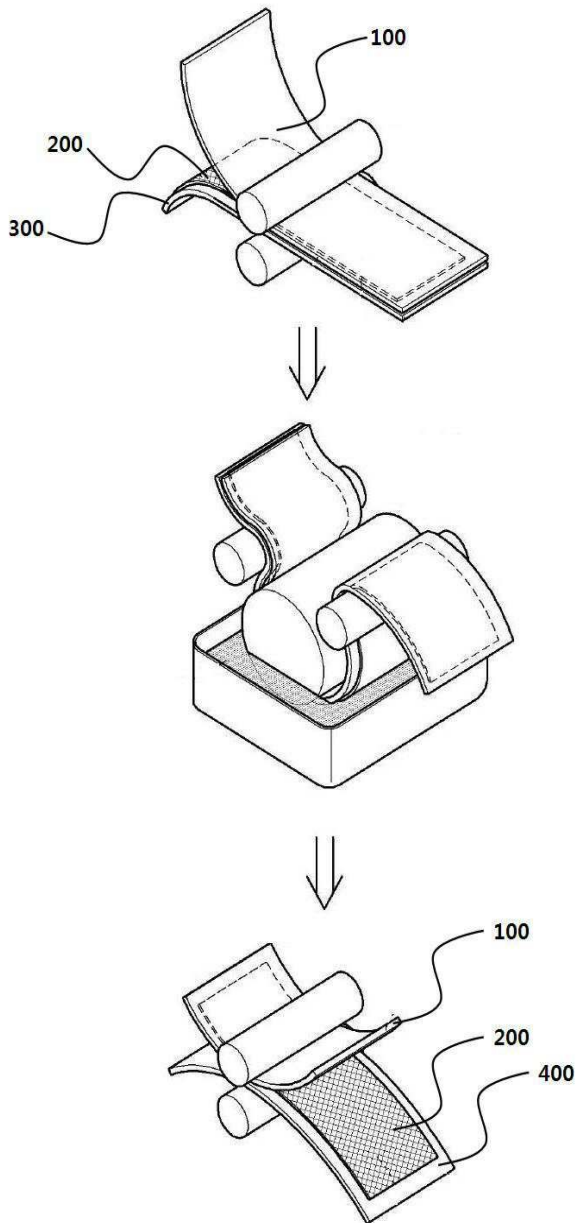
[0075] 본 실시예에서는, 자가점착 필름을 이용하여 그래핀을 전사한 후, 패터닝하여 전극을 제조하였다. 먼저 PET 기재 상에 전극 금속이 증착되기를 원하는 부분만 남겨두고 나머지 부분을 미리 패턴이 형성된 금속 새도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 가린 뒤 기재 상에 금속을 증착함으로써 전극을 제조하였다. 상기 전극은 크롬(Cr, 3 nm)과 금(Au, 30 nm)을 포함하고 있으며, 열증착(thermal evaporator) 장비를 이용하여 열에 의해 금속을 녹여 기화시킨 후 상기 기재에 증착시킴으로써 형성되었다. 또한, 이온 겔을 이용하여 게이팅(gating)함으

로써 그래핀 채널 소자가 플렉서블한 기재 위에서도 잘 구동되는 것을 확인하였다.

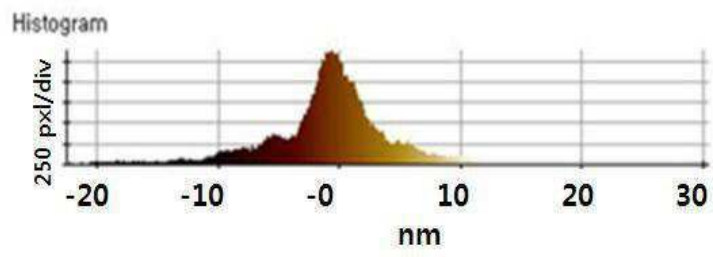
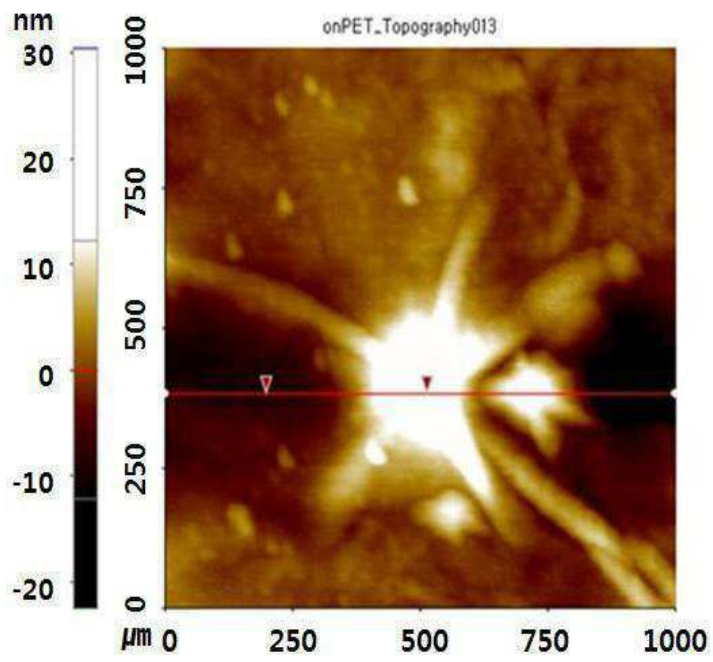
- [0076] 도 10의 그래프에 나타난 바에 따르면, 인가되는 채널의 드레인 전압이 달라짐에 따라 그래핀 채널 소자의 특성이 달라지는 것을 확인하였다. 구체적으로, 드레인 전압의 증가에 따라 채널에 흐르는 전류의 양이 증가하는 것이 관찰되었다. 따라서, 자가접착 필름을 이용하여 전사된 그래핀을 이용한 그래핀 채널 소자가 정상적으로 작동한다는 것을 확인하였다. 아울러, 도 10의 표에서 전하이동도를 계산한 결과, 이온-겔 게이팅 방법을 이용한 기존의 소자에 비하여 우수한 특성을 보이는 것을 확인하였다.
- [0077] 아울러, 게이트 전압에 따라 달라지는 그래핀 채널의 저항을 측정하여 분석하였다 (도 11). 도 11에 나타난 바에 따르면, 게이트 전압이 증가함에 따라 그래핀 채널의 저항이 감소하는 경향이 관찰되었다. 따라서, 자가접착 필름을 이용하여 전사된 그래핀을 이용한 그래핀 채널 소자가 정상적으로 작동한다는 것을 확인하였다.
- [0078] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0079] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2a

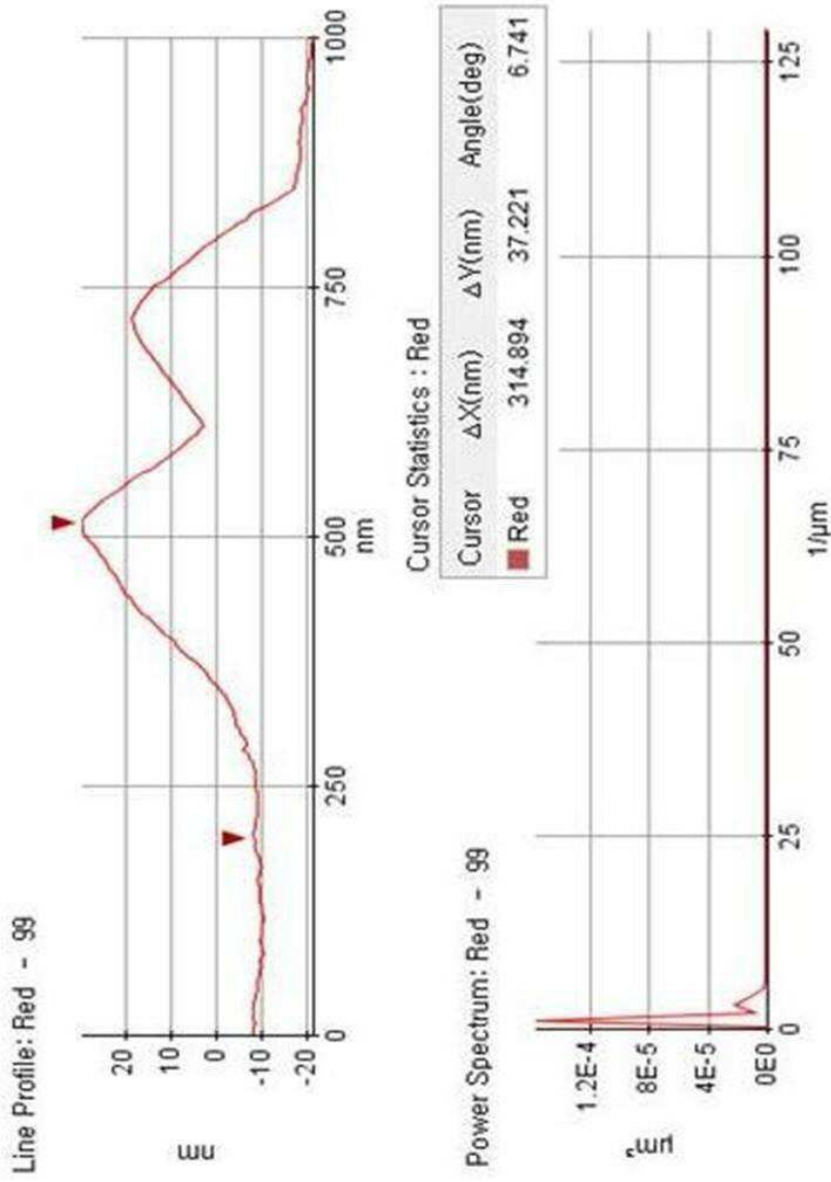


도면2b

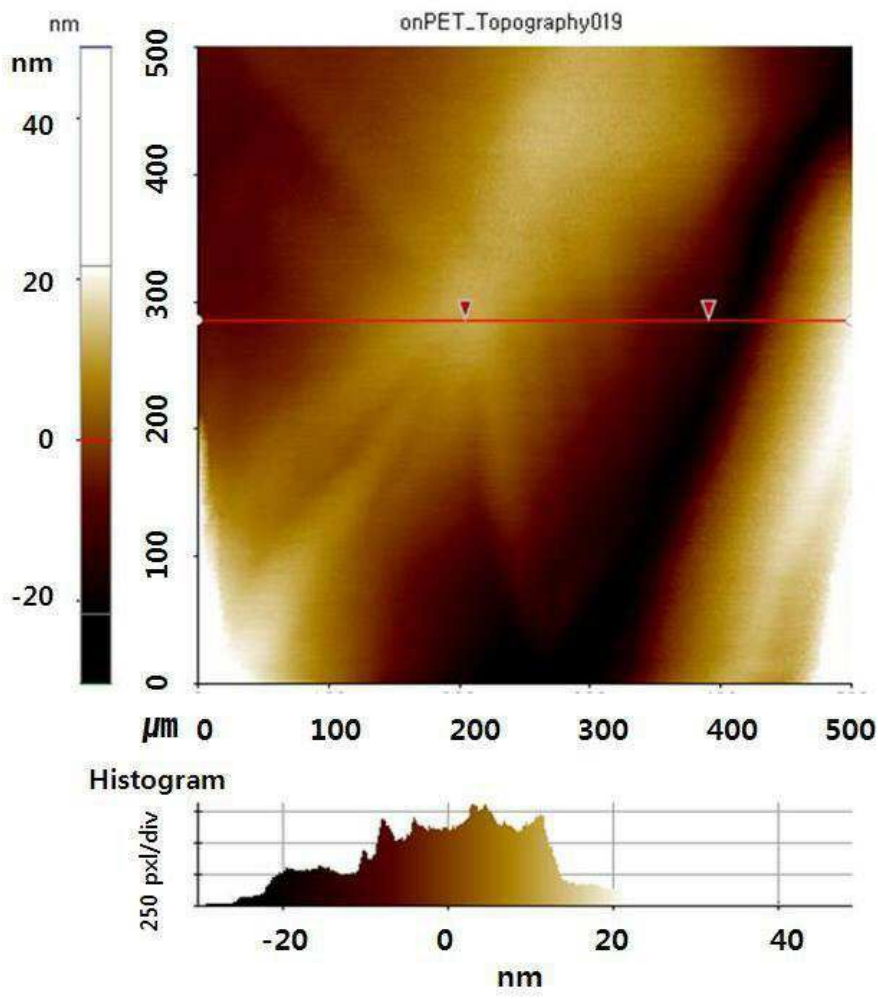
Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Red	-21.235	29.213	3.989	0.000	50.448	14.201	12.461	23.483	-0.362	1.977

도면2c



도면3a

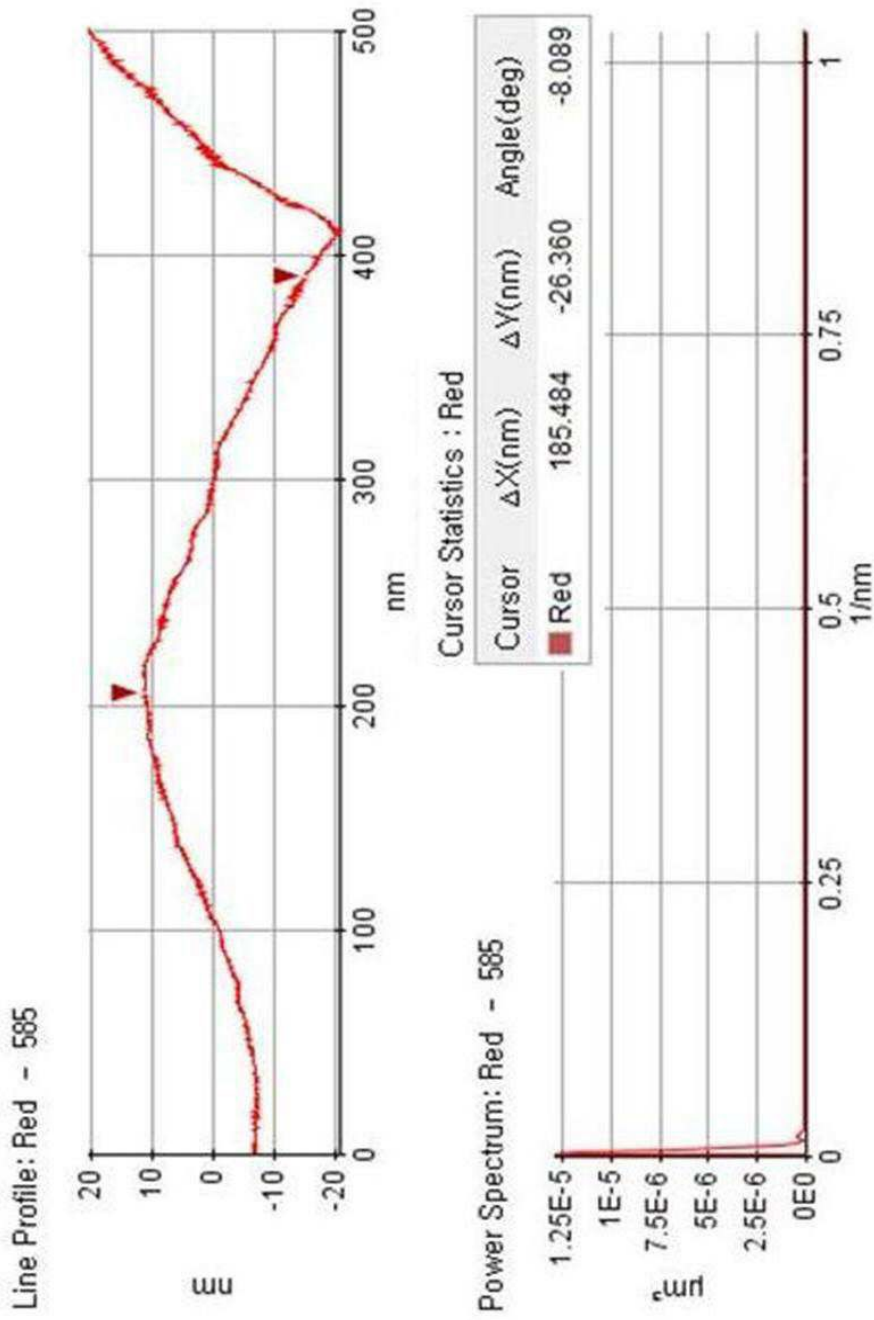


도면3b

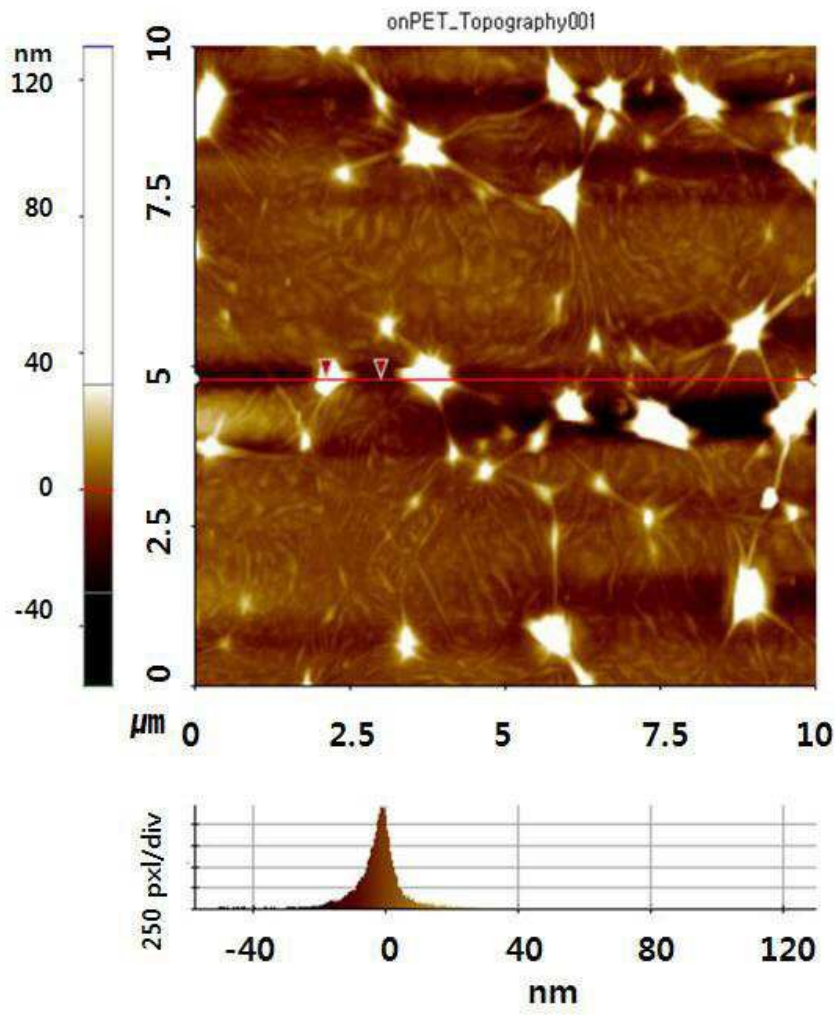
Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpx(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-20.698	20.554	-0.072	0.000	41.252	8.894	7.415	39.186	0.156	2.402

도면3c



도면4a

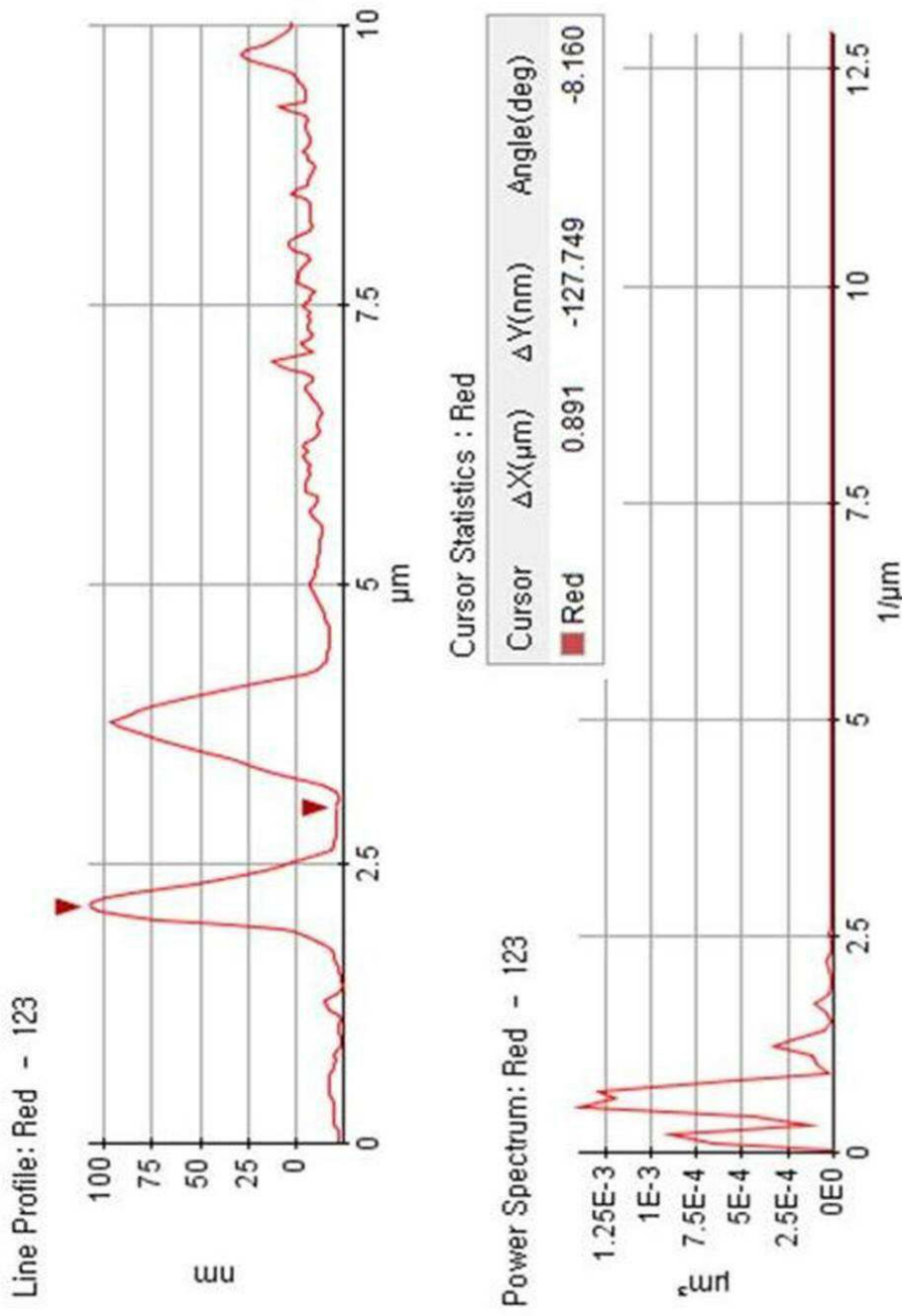


도면4b

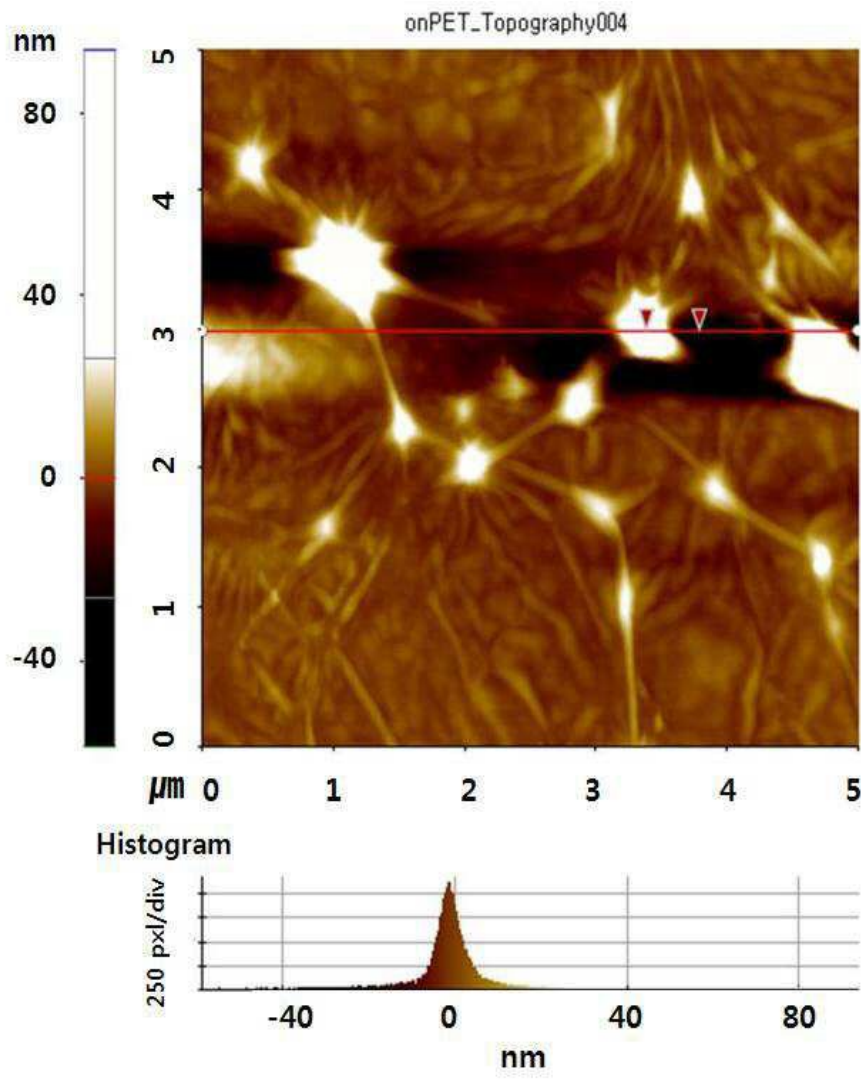
Statistics

Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpx(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-23.935	106.846	41.455	0.000	130.781	27.816	18.323	72.926	-2.250	7.470

도면4c



도면5a



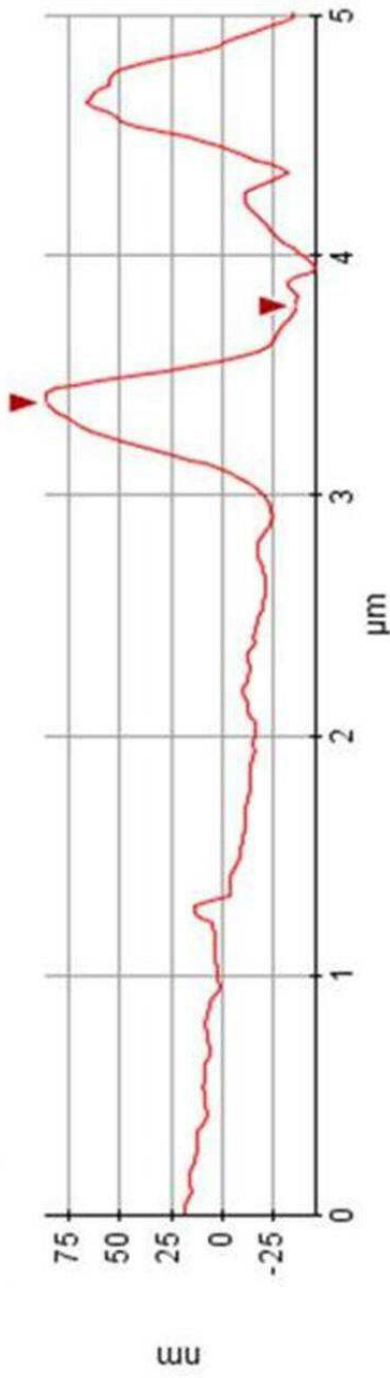
도면5b

Statistics

Line	Min(μm)	Max(μm)	Mid(μm)	Mean(μm)	Rpx(μm)	Rq(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-0.045	0.086	0.020	0.000	0.131	0.028	0.021	0.071	-1.249	4.298

도면5c

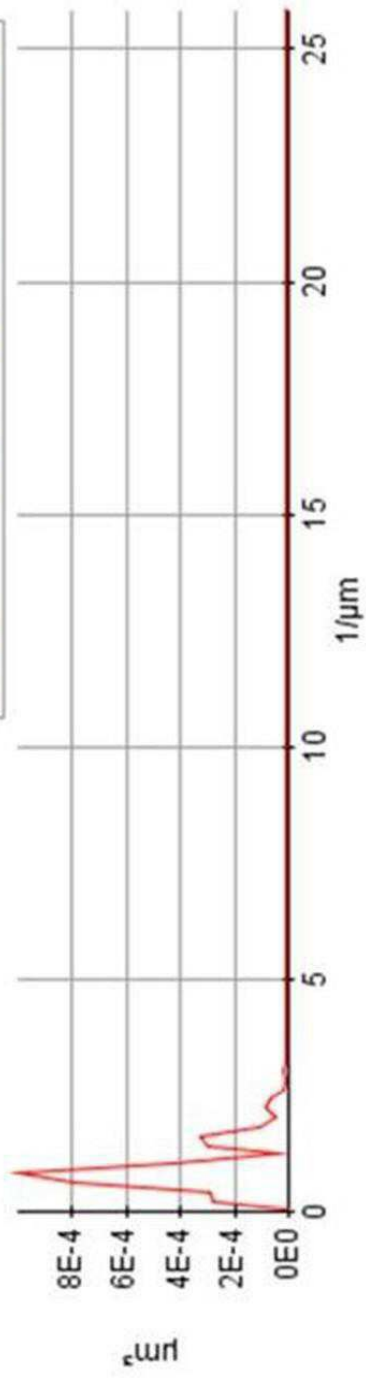
Line Profile: Red - 153



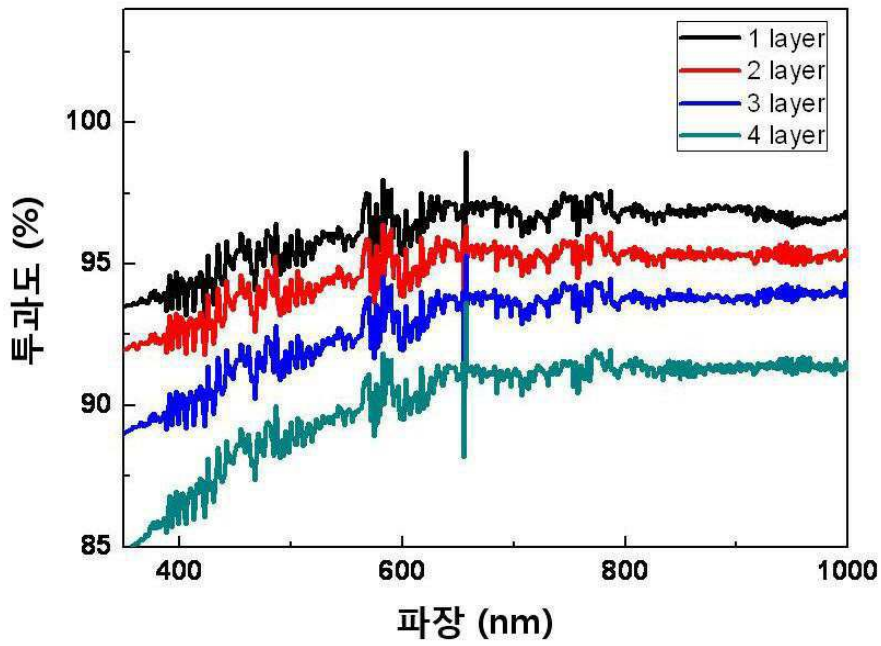
Cursor Statistics : Red

Cursor	$\Delta X(\mu\text{m})$	$\Delta Y(\text{nm})$	Angle(deg)
Red	0.403	-121.422	-16.758

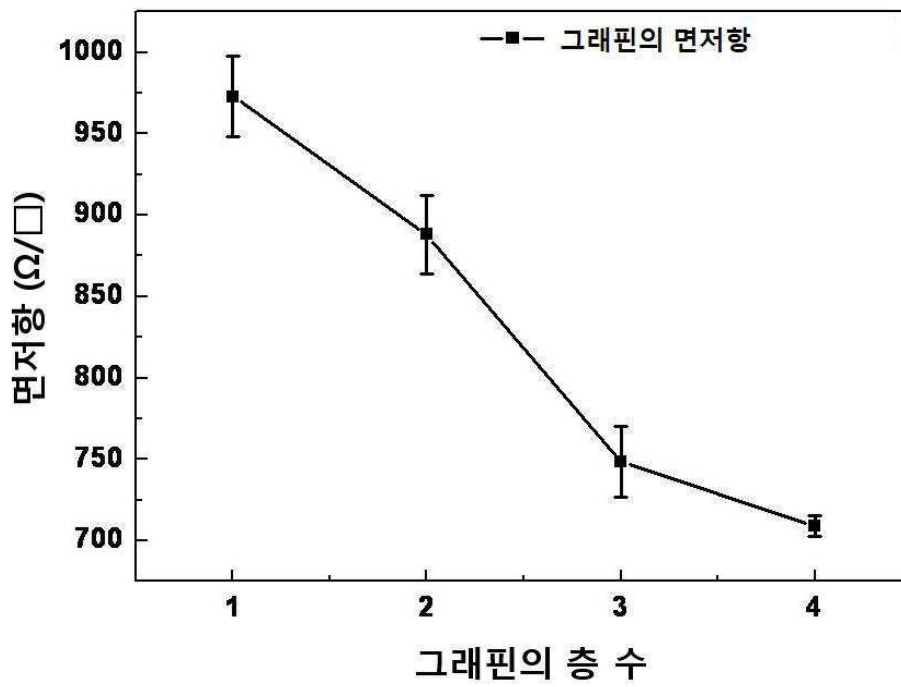
Power Spectrum: Red - 153



도면6

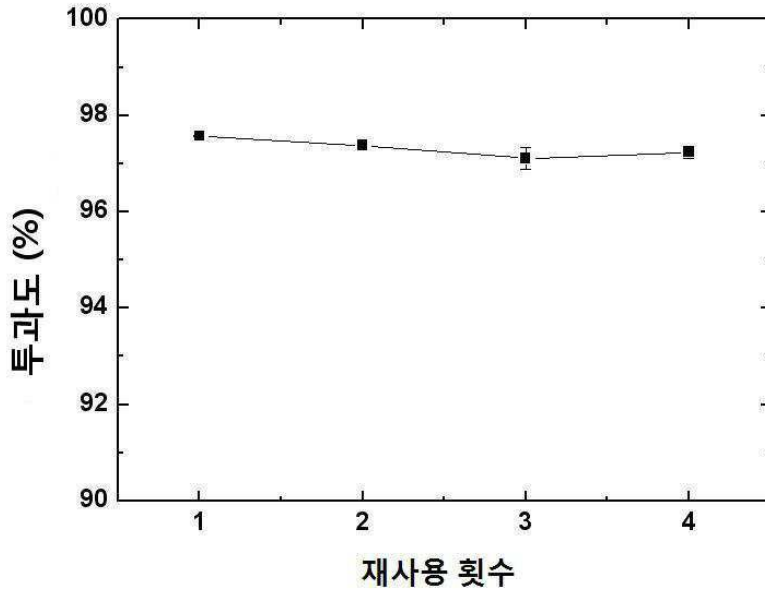


도면7

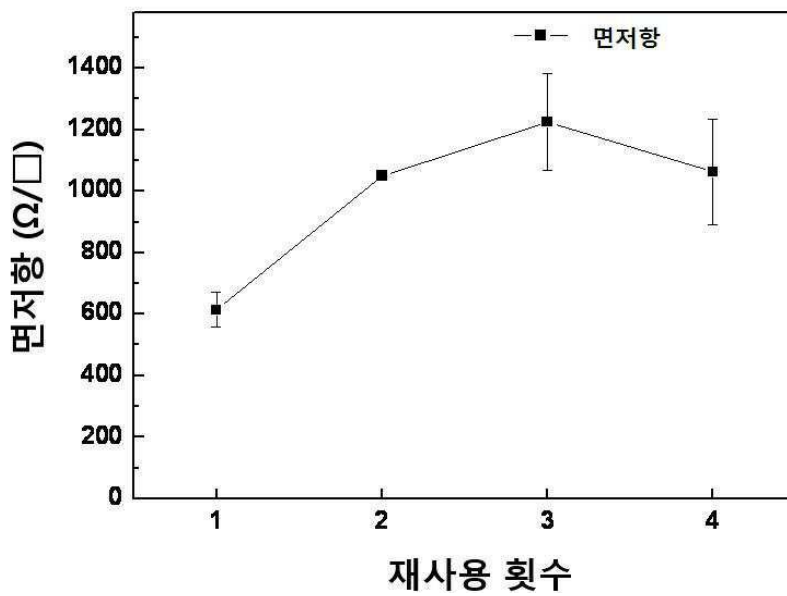


도면8

재사용 횟수	1	2	3	4
투과도 (%)	97.58	97.38	97.11	97.23

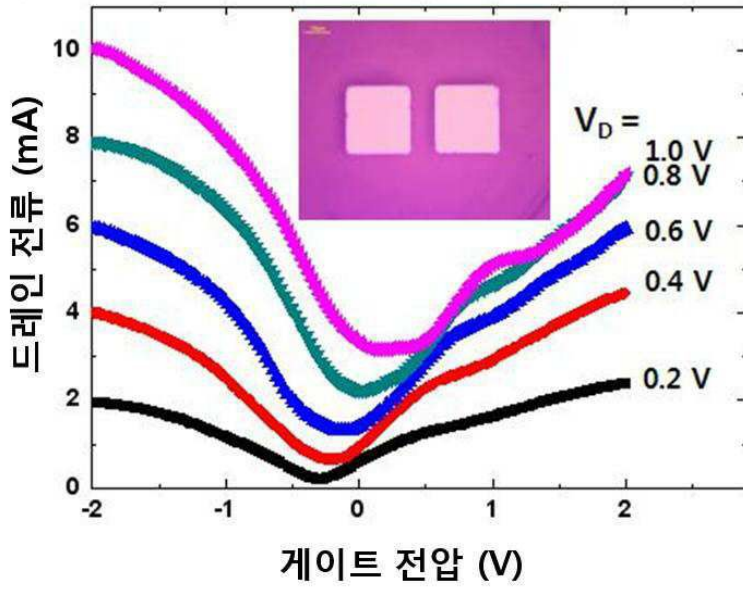


도면9



도면10

	전하이동도 ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)				
V_D (V)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
전자	329	290	242	254	174
정공	346	327	362	290	247



도면11

